

# ***U.S. PATENT APPLICATION***

***Inventor(s):*** Toshiatsu NAGAYA  
Youta IWAMOTO  
Hitoshi SHINDO  
Atsuhiro SUMIYA  
Eturo YASUDA

***Invention:*** INTEGRALLY BAKED, LAMINATED ELECTROCHEMICAL  
TRANSDUCING ELEMENT

***NIXON & VANDERHYE P.C.  
ATTORNEYS AT LAW  
1100 NORTH GLEBE ROAD  
8<sup>TH</sup> FLOOR  
ARLINGTON, VIRGINIA 22201-4714  
(703) 816-4000  
Facsimile (703) 816-4100***

## ***SPECIFICATION***

## 積層一体焼成型の電気機械変換素子

### 発明の背景

#### 1. 発明の分野

本発明は、圧電あるいは電歪材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子に関するものである。

#### 2. 先行技術の説明

アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータなどに使われる積層一体焼成型の電気機械変換素子は、圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成して作製される。

この積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電圧印加により歪みを発生するという逆圧電効果が得られるので、内部電極とセラミック層との間に応力が発生する。さらには、電圧の繰返し印加により発熱するという基本的性質がある。

従って、内部の電極層に要求される特性は、

1. 電気抵抗が低く、抽入電荷のロスが少ないこと、
2. 熱伝導率が高く、放熱性に優れること、
3. 耐マイグレーション性に優れること、
4. 剛性が低く、内部応力が小さくクラック等を発生しないこと、
5. セラミックスとの接合強度が高く、使用時に剥離などを生じないこと、
6. 低コストであること、

などである。

従来の積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電極材料としてAg-Pd系金属材料が広く使用されている。Agは導電率が高く比較的安価であるが、融点が960℃と低くまたマイグレーションが生じ易いため、Ag単独では信頼性に劣る。一方、Pdは高価ではあるが融点が高いため、Ag-Pd系金属材料とすることによりマイグレーションの抑制、電極材料の高融点化が可能である（特開平5-304043号公報中に記載）。そのため、上記のごとくAg-Pd系金属材料が広く使用され、

ている。

しかしPd添加によりマイグレーションを抑制するとは言うものの、電極材料とセラミックス材料間の接合は十分ではなく、このための対策として、特開平5-304043号、特開平8-255509号他のようにさまざまな対策が取られている。また、Pd添加によりマイグレーションは抑制されるが、コストが高くなるため工業的には問題である。

従って、Ag-Pd系金属材料と同等以上の電極特性を有する低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子が求められている。

#### 発明の要約

(I) 本発明はかかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、Ag-Pd系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、内部電極層の剛性が低く、セラミック層の伸縮時に発生する内部応力が小さいものを提供しようとするものである(課題A)。

本発明の第1の態様によれば、本発明は圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記内部電極層は剛性率が160GPa以下の卑金属を主成分とすることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子にある。

本発明において注目すべき点は、上記内部電極層の主成分として、剛性率が160GPa以下という、特定の性質を有する卑金属を適用する点にある。これにより、積層一体焼成型の電気機械変換素子における上記内部電極層全体の剛性を小さくすることができる。それ故、上記電気機械変換素子を駆動した際にセラミック層の伸縮に伴って生じる内部応力を小さくすることができる。更に、上記内部電極層の主成分が卑金属であるので、従来のAg-Pd系の材料を用いる場合に比べ、低コスト化を図ることができる。

上記ビッカース硬度Hvが50を超える場合、あるいは、剛性率(ヤング率)が160GPaを超える場合には、いずれも内部電極層全体の剛性が高くなり、伸縮時の内部応力が大きくなる。それ故、クラック等の発生を誘発するおそれがある。

即ち、例えば、積層アクチュエータの場合、積層方向の縦歪みをXとすると、同時に横方向に約 $1/3$ X歪む性質がある。従って内部電極層とセラミック層との間にせん断応力が発生する。そのため、電極材料は剛性の小さな材料である必要がある。従来から電極材料として使用されているAg-Pd30%の純金属の剛性率は不明であるが、500℃焼鈍品のAgからAg-Pd30%への硬度上昇率である1.6倍を純金属のAgの剛性率である100.5GPa（表3参照）に乗じると約160GPaになる。よって、アクチュエータの変位性能、信頼性を損なわないためには純金属の剛性率が160GPa以下である必要があり、そうすれば内部応力はAgPd30%以下と同等以下と見積もられる。

純金属の剛性率が160GPa以下であれば内部応力はAg-Pd30%と同等以下と見積もられる。該当する卑金属はAl, Cu等である。特に後述するCuは体積抵抗率が $1.7\mu\Omega\text{cm}$ と小さく、融点1083℃とセラミックの焼結温度である900-1050℃より大きくかつ近いことより好ましい（後述する実施形態例9参照）。

次に、本発明の第2の態様によれば、上記電気機械変換素子の駆動時の変位は、0.06~0.15%とすることができる。

即ち、上記変位が大きいほど、電気機械変換素子での内部応力が大きくなり、クラックの誘発を招きやすくなる。

これに対し、上記のごとく変位が0.06%以上という高変位の場合であっても、上記特定の卑金属を用いることにより、内部応力を抑制し、クラックの発生を防止することができる。

0.15%以上の変位では電極とは関係なく、繰り返し疲労によりセラミック層そのものの強度が低下し、寿命が短くなるため好ましくない。

また、本発明の第3の態様によれば、上記電極層の平均膜厚が $1\sim 8\mu\text{m}$ であることが好ましい。

上記平均膜厚が $8\mu\text{m}$ を超える場合には、内部電極層の剛性が高くなり、駆動時の内部応力が高くなるという問題がある。 $1\mu\text{m}$ 未満の場合には電極の抵抗値が高く、かつ製造ばらつきが大きくなるため好ましくない。

また、本発明の第4の態様によれば、上記積層体の積層方向の切断面に露出する上記内部電極の全長に対する電極形成部分の割合で示す電極形成率が75%以上

とすることができる。上記電極形成率が高くなれば、内部電極層全体の剛性が高くなる傾向にある。しかしながら、本発明では、上記のごとく内部電極層の剛性そのものを低くできるので、電極形成率の向上による剛性アップの影響を小さくすることができ、逆に、電気抵抗低下の効果を得ることができる。

また、本発明の第5の態様によれば、上記電極層の主成分は、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物であることが好ましい。Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は比較的安価であると共に、剛性率が160GPa以下の卑金属という要件を確実に満たすことができる（表3参照）。

また、本発明の第6の態様によれば、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

即ち、本発明の電気機械変換素子は、積層一体焼成型であるので、セラミック層を形成するためのグリーンシートと、上記電極層を形成するための電極用ペースト材料を交互に配した積層体を形成し、これを一体的に焼成させて作製する。このとき、上記電極用ペースト材料に電極層の主成分としてCu等を含有させると共に、上記Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることが好ましい。この場合に、上記のごとく、一体焼成後得られた電極層にはCa、Mg、Srの少なくとも1種以上が含有される。

そして、上記電極用ペースト材料にCa、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることにより、一体焼成時において次のような優れた作用効果が得られる。

即ち、Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分、例えばCaO、MgO、SrO等が上記電極用ペースト材料中に存在していれば、上記グリーンシートと電極用ペースト材料との積層体を一体焼成する際に、Cuとセラミック材料との混合物の熔融を防止もしくは抑制する効果、あるいは上記混合物の融点を上昇させる効果が得られる。これにより、Cuを含有する溶融物がセラミック層中に流れ込んで偏析等することを抑制することができる。そして、これにより、得られたセラミック層は本来の優れた性能を十分に発揮できる状態に焼成される。

次に、本発明の第7の態様によれば、上記セラミック層は、主にPb（Zr、Ti）O<sub>3</sub>系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることが好ましい。このP

ZTは電気機械変換素子用のセラミック層として非常に優れた特性を示す。

また、本発明の第8の態様によれば、上記 PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。これにより、PZTの焼結温度を低下せしめ、Cuとの同時焼成を容易にするという効果を得ることができる。

また、本発明の第9の態様によれば、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いることができる。そして、これらの製品コストの低減、性能の向上を図ることができる。

また、本発明の第10の態様によれば、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いることもできる。即ち、燃料噴射用アクチュエータには、低コスト高速応答性及び高い耐久性、信頼性が求められるが、上記電気機械変換素子を採用することにより、これらを満たすことができる。

(II) さらに、本発明はAg-Pd系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、耐マイグレーション性に優れたものを提供しようとするものである(課題B)。

本発明の第11の態様によれば、本発明は圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記内部電極層は、大気中で酸化物が安定な金属を主成分として含有し、該金属の1molあたりのイオン化ポテンシャルをA (kJ/mol)、蒸発熱エネルギーをB (kJ/mol)、該金属の酸化物の生成エネルギーをC (kJ/mol)としたときに  $(A+B) \times C$  の値が  $-34000(\text{kJ/mol})^2$  以下であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子にある。

本発明において注目すべき点は、上記電極層が含有する金属として、その金属のイオン化ポテンシャルA、生成エネルギーB及び金属酸化物の生成エネルギーCを用いて表される上記  $(A+B) \times C$  の値が  $-34000(\text{kJ/mol})^2$  以下のものを採用することである。

これにより、耐マイグレーションに優れた耐久性のある積層一体焼成型の電気機械変換素子を得ることができる。

金属材料の物性値と耐マイグレーション性については、Proceeding 31st. ECC

(1981) P287-P292 に、イオン化ポテンシャルと蒸発熱エネルギーが耐マイグレーション性に関連すると記載されている。また、OMRON TECHINICS Vol.19 No.4 P231-P292 には、酸化物生成エネルギーの小さいほうが耐マイグレーション性が優れると記載されている。その他の関連する報告が非常に少なく、学術的には解明されていない。このためウオータードロップ試験のような実験で耐マイグレーション性を評価することが一般的である。

そこで、マイグレーションを引き起こすには、金属あるいは同時に微量存在する該金属酸化物がイオン化され結晶格子から飛び出すことと金属イオンが酸化されずにイオンのままで存在することの両方が必要であると発明者らは考えた。そして、金属 1mol 当たりのイオン化ポテンシャルと蒸発熱エネルギーの和に酸化物生成エネルギーを乗じた値を耐マイグレーション定数 $R_m$ と定義すれば、これがウオータードロップ試験で得られている耐マイグレーション性（マイグレーションを引き起こすまでの時間）と負の相関があることを見出した。但し、この関係はAuの場合のように酸化物生成エネルギーが正の値、つまり酸化物が極めて生成しにくい元素にはあてはまらない。

従来から電極材料として使用されているAg-Pd30%はその物性値が不明であるが、AgとPdのat%の算術平均と考えると $R_m$ =約-34000 である。 $R_m$ が-34000 より小さい値であれば、耐マイグレーション性はAg-Pd30%と同等以上と見積もられる。該当する卑金属はCu, Ni, Al, Mo, W等である（実施形態例9参照）。なかでも後述するCuは体積抵抗率が  $1.7 \mu \Omega \text{cm}$ （実施形態例9参照）と小さく、融点 $1083^\circ\text{C}$ とセラミックスの焼結温度である  $900-1050^\circ\text{C}$ より大きくかつ近いため特に好ましい。

次に、本発明の第12の態様によれば、上記内部電極層が含有する上記金属自体の体積抵抗率が $15 \mu \Omega \text{cm}$ 以下であることが好ましい。これにより、上記内部電極層の電気抵抗値を低下させることができ、上記電気機械変換素子の特性を向上させることができる。

また、本発明の第13の態様によれば、上記内部電極層の少なくとも一部が、上記積層体の側面に露出している構造をとることもできる。この場合には、上記内部電極層の露出によって一般的にはマイグレーションが起こりやすい。しかしな

がら、この場合においても、本発明では、上記優れた耐マイグレーション性を発揮することができる。

また、本発明の第14の態様によれば、上記電極層の主成分は、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物であることが好ましい。Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は比較的安価であると共に、上記  $(A+B) \times C$  の値を容易に  $-34000(\text{kJ/mol})^2$  以下とすることができる。それ故、安価で耐マイグレーション性に優れ、かつ安価な積層一体焼成型の電気機械変換素子を得ることができる。また、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は電気抵抗が低く（実施形態例9参照）、また、電極層の電極形成率を向上させても、電極層とセラミック層との接合強度を向上させることもできる。

また、本発明の第15の態様によれば、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

即ち、本発明の電気機械変換素子は、積層一体焼成型であるので、セラミック層を形成するためのグリーンシートと、上記電極層を形成するための電極用ペースト材料を交互に配した積層体を形成し、これを一体的に焼成させて作製する。このとき、上記電極用ペースト材料に電極層の主成分としてCu等を含有させると共に、上記Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることが好ましい。この場合に、上記のごとく、一体焼成後得られた電極層にはCa、Mg、Srの少なくとも1種以上が含有される。

そして、上記電極用ペースト材料にCa、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることにより、一体焼成時において次のような優れた作用効果が得られる。

即ち、Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分、例えばCaO、MgO、SrO等が上記電極用ペースト材料中に存在していれば、上記グリーンシートと電極用ペースト材料との積層体を一体焼成する際に、Cuとセラミック材料との混合物の熔融を防止もしくは抑制する効果、あるいは上記混合物の融点を上昇させる効果が得られる。これにより、Cuを含有する熔融物がセラミック層中に流れ込んで偏析等することを抑制することができる。そして、これにより、得られたセラミック層は本来の優れた性能を十分に発揮できる状態に焼成される。



また、本発明の第16の態様によれば、上記セラミック層は、主にPb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>系のペロブスカイト構造の酸化物である PZTよりなることが好ましい。この PZTは電気機械変換素子用のセラミック層として非常に優れた特性を示す。

また、本発明の第17の態様によれば、上記 PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。これにより、PZTの焼結温度を低下せしめ、Cuとの同時焼成を容易にするという効果を得ることができる。

また、本発明の第18の態様によれば、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いることができる。そして、これらの製品コストの低減、性能の向上を図ることができる。

また、本発明の第19の態様によれば、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いることもできる。即ち、燃料噴射用アクチュエータには、低コスト高速応答性及び高い耐久性、信頼性が求められるが、上記電気機械変換素子を採用することにより、これらを満たすことができる。

(Ⅲ) さらに本発明はAg-Pd系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、電気抵抗が低く、注入電荷のロスが少なく、かつ熱伝導率が高く、放熱性に優れたものを提供しようとするものである(課題C)。

本発明の第20の態様によれば、本発明は、圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記内部電極層は、体積抵抗率が $15\mu\Omega\text{cm}$ 以下かつ熱伝導率が $50\text{W/mK}$ 以上の卑金属を主成分とすることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子にある。

本発明において注目すべき点は、上記内部電極層を構成する主成分として、体積抵抗率が $15\mu\Omega\text{cm}$ 以下かつ熱伝導率が $50\text{W/mK}$ 以上という性質を有する卑金属を用いることである。これにより、電気抵抗値が低く、放熱性に優れた内部電極層を得ることができる。これにより、電極層での損失エネルギーを小さくすることができ、上記電気機械変換素子の特性を向上させることができる。

次に、本発明の第21の態様によれば、上記積層体の体積は $500\text{mm}^3$ 以上とするこ

とができる。上記積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、上記積層体の体積が大きいほど放熱性が低下しやすい。特に積層体の体積が $500\text{mm}^3$ 以上という大型の場合においては、放熱性の低下が問題になりやすい。この場合においても、上記積層一体焼成型の電気機械変換素子は、上記特定の体積抵抗率及び熱伝導率を有する卑金属を主成分として有するので、十分な放熱性を確保することができる。

また、本発明の第22の態様によれば、上記積層体の断面積は $18\text{mm}^2$ 以上とすることができる。上記積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、上記積層体の断面積が大きいほど放熱性が低下しやすい。特に積層体の断面積が $18\text{mm}^2$ 以上という大型の場合においては、放熱性の低下が問題になりやすい。この場合においても、上記積層一体焼成型の電気機械変換素子は、上記特定の体積抵抗率及び熱伝導率を有する卑金属を主成分として有するので、十分な放熱性を確保することができる。

また、本発明の第23の態様によれば、上記電気機械変換素子は、駆動時における体積あたりの注入エネルギーが $0.025\sim 0.075\text{mJ}/\text{mm}^3$ の用途に用いることができる。

上記積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、駆動時における注入エネルギーが大きいほど放熱性が低下しやすい。特に駆動時における体積あたりの注入エネルギーが $0.025\text{mJ}/\text{mm}^3$ 以上の場合には、放熱性の低下が問題になりやすい。

この場合においても、上記積層一体焼成型の電気機械変換素子は、上記特定の体積抵抗率及び熱伝導率を有する卑金属を主成分として有するので、十分な放熱性を確保することができる。しかし、 $0.075\text{mJ}/\text{mm}^3$ を越えると素子の発熱が電極による放熱性を大きく上回るため、セラミック自体が熱劣化するためアクチュエータとして好ましくない。

また、本発明の第24の態様によれば、上記電極層の膜厚の平均値が $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。上記膜厚の平均値が $1\mu\text{m}$ 未満の場合には、導通性、放熱性が低下し、電極層での損失エネルギーの増大、素子温度の上昇という問題がある。

また、本発明の第25の態様によれば、上記積層体の積層方向の切断面に露出する上記内部電極の全長に対する電極形成部分の割合で示す形成率が75%以上とすることが好ましい。これにより、電極層の電気抵抗値の更なる低下および放熱性の更なる向上を図ることができる。

また、本発明の第26の態様によれば、上記電極層の主成分は、Cu、Cu合金またはこれらの酸化物であることが好ましい。Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は比較的安価であると共に、上記の特定の性質である体積抵抗率が $15\mu\Omega\text{cm}$ 以下かつ熱伝導率が $50\text{W/mK}$ 以上の卑金属という要件を確実に具備することができる（実施形態例9参照）。

また、本発明の第27の態様によれば、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

即ち、本発明の電気機械変換素子は、積層一体焼成型であるので、セラミック層を形成するためのグリーンシートと、上記電極層を形成するための電極用ペースト材料を交互に配した積層体を形成し、これを一体的に焼成させて作製する。このとき、上記電極用ペースト材料に電極層の主成分としてCu等を含有させると共に、上記Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることが好ましい。この場合に、上記のごとく、一体焼成後得られた電極層にはCa、Mg、Srの少なくとも1種以上が含有される。

そして、上記電極用ペースト材料にCa、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることにより、一体焼成時において次のような優れた作用効果が得られる。

即ち、Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分、例えばCaO、MgO、SrO等が上記電極用ペースト材料中に存在していれば、上記グリーンシートと電極用ペースト材料との積層体を一体焼成する際に、Cuとセラミック材料との混合物の溶融を防止もしくは抑制する効果、あるいは上記混合物の融点を上昇させる効果が得られる。これにより、Cuを含有する溶融物がセラミック層中に流れ込んで偏析等することを抑制することができる。そして、これにより、得られたセラミック層は本来の優れた性能を十分に発揮できる状態に焼成される。

また、本発明の第28の態様によれば、上記セラミック層は、主にPb（Zr、Ti）

0<sub>3</sub>系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることが好ましい。このPZTは電気機械変換素子用のセラミック層として非常に優れた特性を示す。

また、本発明の第29の態様によれば、上記PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。これにより、PZTの焼結温度を低下せしめ、Cuとの同時焼成を容易にするという効果を得ることができる。

また、本発明の第30の態様によれば、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いることができる。そして、これらの製品コストの低減、性能の向上を図ることができる。

また、本発明の第31の態様によれば、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いることもできる。即ち、燃料噴射用アクチュエータには、低コスト高速応答性及び高い耐久性、信頼性が求められるが、上記電気機械変換素子を採用することにより、これらを満たすことができる。

(IV) さらに、本発明はAg-Pd系電極と同等以上の電極特性を有し、かつ低コストの電極材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子、特に、セラミック層と電極層との接合強度に優れたものを提供しようとするものである(課題D)。

本発明の第32の態様によれば、圧電セラミックスあるいは電歪セラミックスよりなる複数層のセラミック層と、該セラミック層間に介在させた内部電極層とを一体的に焼成してなる積層体を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子において、上記積層体の積層方向の断面に露出する上記内部電極の全長に対する電極形成部分の割合で示す電極形成率が75%以上であり、かつ上記内部電極と上記セラミック層との接合強度が40MPa以上であることを特徴とする積層一体焼成型の電気機械変換素子にある。

本発明において注目すべき点は、上記電極形成率を75%以上という高い値に限定し、かつ、接合強度を40MPa以上としたことにある。これにより、上記セラミック層と電極層との間の接合強度が高くかつ電極抵抗の低い優れた積層一体焼成型の電気機械変換素子を得ることができる。

ここで、上記電極形成率は、上記積層体の積層方向の断面において内部電極層を露出させるように、鏡面研磨を行い電子顕微鏡またはレーザー顕微鏡の観察で

得られる画像から算出されるものであり、その全長をA、電極形成部分のトータルの長さをBとした場合、 $(B/A) \times 100(\%)$  で表される値である。

また、上記接合強度とは、積層体の上下面に積層体よりも小さく、一辺の大きさが3～10mmの正方形の金属板と六角ナットを接着剤で貼り付けたものを試料とし、六角ナットの穴のワイヤをかけ、ワイヤを積層方向に0.5～2mm/分の速度で引っ張り、内部電極層とセラミック層との間で破壊したときの破壊荷重を、上記金属板の面積で除した値である。

上記電極形成率が75%未満の場合には、電極層の電気抵抗が大きく上昇するという問題がある。好ましくは100%とすることがよい。また、上記接合強度が40MPa未満の場合には、電気機械変換素子の耐久性が低下するという問題がある。

例えば、実施例1の電気機械変換素子の場合、電圧印加により積層方向に約0.1%の伸びが発生するが、この時、図1に示される外部電極31近傍には内部電極層とセラミック層とを引き剥がす積層方向の引っ張り応力が発生し、この応力が接合強度を越えるとクラックとなり、作動時のショートにいたる場合がある。

このクラックを防止するために必要な接合強度は、シミュレーションによる計算では40MPaである。

次に、本発明の第33の態様によれば、上記内部電極層の膜厚の平均値が8  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。この平均値が8  $\mu\text{m}$  を超える場合には、内部電極層の剛性が高くなり、駆動時の内部応力が高くなるという問題がある。

また、本発明の第34の態様によれば、上記電極層の主成分がCu、Cu合金またはこれらの酸化物であることが好ましい。Cu、Cu合金またはこれらの酸化物は比較的安価であると共に、電気抵抗が低く、かつ、上記電極形成率の要件と上記接合強度の要件の両者を容易に満たすことができる。

即ち、例えば、セラミック層の成分にPbが含まれている場合を例にとると、従来のAg-Pd系電極を用いる場合には、電極材料とセラミックス材料間の接合が十分でない。そのため、十分な接合強度を得るためには、上下セラミックス層が電極を介さずに直接接合するような部分を25%程度設けること、即ち上記電極形成率を75%程度まで落とす必要があった。しかしながら、この電極形成率の低下は電極抵抗が増大するなどの問題を引き起こす。

これに対し、上記Cu系電極材料を用いるとCuとPbとが化合物を形成するので、電極形成率が高いままで高い接合強度が得られる。それ故、上記のごとく、上記電極層の主成分をCu、Cu合金またはこれらの酸化物とすることによって、上記電極形成率が75%以上であり、かつ接合強度が40MPa以上の要件を容易に実現することができる。

また、本発明の第35の態様によれば、上記電極層は更にCa、Mg、Srの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。

即ち、本発明の電気機械変換素子は、積層一体焼成型であるので、セラミック層を形成するためのグリーンシートと、上記電極層を形成するための電極用ペースト材料を交互に配した積層体を形成し、これを一体的に焼成させて作製する。このとき、上記電極用ペースト材料に電極層の主成分としてCu等を含有させると共に、上記Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることが好ましい。この場合に、上記のごとく、一体焼成後得られた電極層にはCa、Mg、Srの少なくとも1種以上が含有される。

そして、上記電極用ペースト材料にCa、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分を含有させることにより、一体焼成時において次のような優れた作用効果が得られる。

即ち、Ca、Mg、Srの少なくとも1種を有する成分、例えばCaO、MgO、SrO等が上記電極用ペースト材料中に存在していれば、上記グリーンシートと電極用ペースト材料との積層体を一体焼成する際に、Cuとセラミック材料との混合物の熔融を防止もしくは抑制する効果、あるいは上記混合物の融点を上昇させる効果が得られる。これにより、Cuを含有する熔融物がセラミック層中に流れ込んで偏析等することを抑制することができる。そして、これにより、得られたセラミック層は本来の優れた性能を十分に発揮できる状態に焼成される。

また、本発明の第36の態様によれば、上記セラミック層は、主にPb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなることが好ましい。このPZTは電気機械変換素子用のセラミック層として非常に優れた特性を示す。

また、本発明の第37の態様によれば、上記PZTは、MoあるいはWの少なくとも1種以上を含有することが好ましい。これにより、PZTの焼結温度を低下せしめ

、Cuとの同時焼成を容易にするという効果を得ることができる。

また、本発明の第38の態様によれば、上記電気機械変換素子は、アクチュエータ、圧電トランス、超音波モータのいずれかに用いることができる。そして、これらの製品コストの低減、性能の向上を図ることができる。

また、本発明の第39の態様によれば、上記電気機械変換素子は、インジェクタにおける燃料噴射用アクチュエータに用いることもできる。即ち、燃料噴射用アクチュエータには、低コスト高速応答性及び高い耐久性、信頼性が求められるが、上記電気機械変換素子を採用することにより、これらを満たすことができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施形態例1における、積層一体焼成型の電気機械変換素子を示す斜視図である。

図2は、実施形態例1における、セラミック層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図である。

図3は、実施形態例5における、セラミック層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図である。

図4は、実施形態例5における、積層一体焼成型の電気機械変換素子を示す斜視図である。

図5は、実施形態例5における、試料1の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図6は、実施形態例5における、試料2の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図7は、実施形態例5における、試料3の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図8は、実施形態例5における、試料4の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図9は、実施形態例5における、試料5の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図10は、実施形態例5における、試料6の場合のCu、O分布を表す説明図である。

る。

図11は、実施形態例5における、試料7の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図12は、実施形態例5における、試料8の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図13は、実施形態例5における、試料9の場合のCu、O分布を表す説明図である。

図14は、実施形態例8における、インジェクタの構造を示す説明図である。

図15は、実施形態例8における、圧電インバータを示す説明図である。

## 好適な態様の詳細な説明

### 実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる積層一体焼成型の電気機械変換素子につき、図1、図2を用いて説明する。

本例では、図1に示すごとく、PZTよりなるセラミック層11と、該セラミック層間に介在させた内部電極層21、22とを一体的に焼成してなる積層体10を有する積層一体焼成型の電気機械変換素子を作製した。

まず、セラミック層を作製するためのグリーンシートを得るため、化学組成が  $(\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.09}) \{ (\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{0.985} (\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.01}\text{Mn}_{0.005} \} \text{O}_3 + 0.5$  外 mol%  $\text{Pb}_{0.83}\text{W}_{0.17}\text{O}_x$  となるように調整した PZT原料粉末を準備した。次いで、PZT原料粉末にポリビニルアルコール、BBP、有機溶剤、分散剤を加えボールミルで48H混練した後、ドクターブレード法で厚み 110  $\mu\text{m}$  のグリーンシートを作製した。

電極用ペースト材料は、エチルセルロースをテルピネオールで溶解してなる有機ビヒクルと樹脂剤（アクリル系樹脂、アラキド樹脂、エトセル系樹脂他）35wt%と CuO粉（平均粒径：0.2~0.5  $\mu\text{m}$ ）65wt%を混練することにより作製した。

回収したグリーンシートはプレス機で打ち抜くか、切断機により切断し、所定の大きさの矩形体に成形する。



次いで、図2に示すごとく、上記電極用ペースト材料を、成形後のグリーンシート11の一方の表面にスクリーン印刷により塗布した。なお、本例では、印刷厚みは $15\mu\text{m}$ とした。

次に、同図に示すごとく、200枚程度のグリーンシート11を積層する。このとき、電極用ペースト材料21、22が交互に左右の側面101、102（図1、図2）に到達するようにした。次いで、この積層体を圧着させた後、所定寸法にカットした。

次に、積層体を大気雰囲気において脱脂した後、メタライズ工程を行った。

メタライズ工程は、比較的低温の還元雰囲気で、電極用ペースト材料中の $\text{CuO}$ を $\text{Cu}$ へ還元する工程である。本例では、セラミック材料が少なくとも化学式上鉛を含む酸化物であるため、鉛と銅の共晶点： $326^\circ\text{C}$ 直下で雰囲気調整し還元した。

次に、上記積層体を一体的に焼成する焼成工程を行った。本例では、温度 $965^\circ\text{C}$ 、酸素分圧を $10^{-6}\text{atm}$ に調整して焼成を行った。

次に、得られた焼結体を研削し $7\times 7\times 20\text{mm}$ と $5\times 5\times 20\text{mm}$ と $4.2\times 4.2\times 30\text{mm}$ にそれぞれ加工したのち、図1に示すごとく側面電極31、32を印刷焼付けした後、リード線（図示略）取り付けを行った。その後、シリコンオイル中 $130^\circ\text{C}$ で電圧 $150\text{V}$ を30分印加することで分極処理を行ない、積層一体焼成型の電気機械変換素子1を作製した。これを本発明品E1とする。

次に、本例の電気機械変換素子1（本発明品E1）の諸性能等を測定した。

本発明品E1のセラミック層厚は $90\mu\text{m}$ 、電極膜厚 $4.5\mu\text{m}$ 、電極形成率は98%であった。

負荷荷重 $10\text{MPa}$ 、印加電圧 $150\text{V}$ 時の静的変位は $1\mu\text{m}/\text{mm}$ であり、アクチュエータとして良好な特性を示した。

次に、本例では、比較品として、本発明品E1と同一のPZT組成物と $\text{Ag-Pd30\%}$ の電極ペーストを用い、同一体格、同一の層厚、同一の膜厚となるように作製した積層一体焼成型の電気機械変換素子を作製した（比較品C1とする）。そして、上記本発明品E1と比較品C1の電極の抵抗値を比較した。なお、比較品C1においては、電極形成率は97%であった。

比較の結果、電極1層あたりの抵抗値は比較品C1のAg-Pd30%が $0.15\Omega$ 、本発明品E1のCu電極が $0.06\Omega$ であった。

次に、本例では、実施形態例1における、体格 $7\times7\times20\text{mm}$ の本発明品E1（Cu電極）と比較品C1（Ag-Pd30%電極）の積層一体焼成型の電気機械変換素子をモデルとして、150Vの直流電圧を印加したときの応力計算を行なった。この時の縦方向の実測変位は0.08%である。計算に用いた剛性率はセラミックスが70GPa、Ag-Pd30%電極が160GPa、Cu電極が136GPa、ポアソン比はいずれも0.3とした。

その結果、比較品C1（Ag-Pd30%電極）の場合は37MPaの内部応力（引張り応力）が、本発明品E1（Cu電極）の場合は31MPaの内部応力それぞれセラミックス層に発生することがわかった。また、内部応力が40MPaを超えるのは、Cu電極の場合に膜厚が $8\mu\text{m}$ 以上の場合であった。

#### 実施形態例2

本例では、実施形態例1における本発明品E1及び比較品C1を用い、放熱性の比較測定を行った。

測定は、各電気機械変換素子を、負荷荷重20MPa、印加電圧0-150V電圧立上げ $150\mu\text{s}$ の正電圧台形波を100Hzで注入エネルギーを変えて駆動し、10分後の素子表面温度を放射温度計で測定した。なお、この時の変位量は0.06%であった。

表1に結果を示す。

発熱温度は、本発明品E1のCu電極品のほうが全て小さく、体積 $500\text{mm}^3$ 以上の場合、断面積 $18\text{mm}^2$ 以上の場合、注入エネルギー $0.021\text{mJ}/\text{mm}^2$ の場合で発熱の低下が認められた。これはCu電極の熱伝達率が高いため放熱性がよいためと考えられる。

(表 1)

体格	注入エネルギー	本発明品 E 1 (Cu電極)	比較品 C 1 (Ag-Pd30%電極)
7×7×20mm (体積：980mm <sup>3</sup> 、 断面積：49mm <sup>2</sup> )	39mJ (0.041mJ/mm <sup>3</sup> )	37℃	42℃
7×7×20mm (体積：980mm <sup>3</sup> 、 断面積：49mm <sup>2</sup> )	25mJ (0.026mJ/mm <sup>3</sup> )	21℃	25℃
7×7×20mm (体積：980mm <sup>3</sup> 、 断面積：49mm <sup>2</sup> )	25mJ (0.021mJ/mm <sup>3</sup> )	17℃	18℃
5×5×20mm (体積：500mm <sup>3</sup> 、 断面積：25mm <sup>2</sup> )	20mJ (0.04mJ/mm <sup>3</sup> )	34℃	38℃
4.2×4.2×30mm (体積：530mm <sup>3</sup> 、 断面積：17.6mm <sup>2</sup> )	21mJ (0.04mJ/mm <sup>3</sup> )	26℃	28℃

### 実施形態例 3

本例では、実施形態例 1 における、体格 7×7×20mm の本発明品 E 1 (Cu電極) と比較品 C 1 (Ag-Pd30%電極) の積層一体焼成型の電気機械変換素子を用いて耐マイグレーション性を比較した。

図 1 に示すごとく、各電気機械変換素子は、側面電極 31, 32 と接続しない側面においてプラス電極とマイナス電極が交互に露出した構造とし、表面には絶縁を確保するための樹脂であるシリコングリースなどを塗布しない状態とした。これらの電気機械変換素子を、室温、相対湿度 40~50% の雰囲気中、90V の直流電圧 (電界強度 1 kV/mm) を印加し、ショートに至るまでの時間を各 3 ヶずつ評価した。

その結果、比較品C 1 (Ag-Pd30%電極品) は25, 37, 68時間でショートした。これに対し、本発明品E 1 (Cu電極品) は 100時間後もショートせず、優れた耐マイグレーション性を示した。

#### 実施形態例 4

本例では、実施形態例 1 における、体格  $7 \times 7 \times 20\text{mm}$  の本発明品 E 1 (Cu電極) と比較品 C 1 (Ag-Pd30%電極) の積層一体焼成型の電気機械変換素子を用いて接合強度を測定した。両者の電極形成率は98%であった。

また、比較のため比較品 C 2 として Ag-Pd30%電極で電極形成率75%の積層一体焼成型の電気機械変換素子も準備し、その接合強度を測定した。

その結果、本発明品 E 1 (Cu電極、電極形成率98%) の接合強度は35~50MPa、比較品 C 1 (Ag-Pd30%電極、電極形成率98%) の接合強度は15~30MPa、比較品 C 2 (Ag-Pd30%電極、電極形成率75%) の接合強度は25~40MPa であった。

従って、本発明品 E 1 (Cu電極) の場合は、電極形成率75%以上で接合強度が40MPa以上あることが確認された。

#### 実施形態例 5

本例では、まず、表 2 に示すごとく、電極用ペースト材料として、9種類の試料(試料1~試料9)を準備した。そして、これを用いて電気機械変換素子を作製した。

(表 2)

(wt%)

試料No.	有機ビヒクルと樹脂	CuO粉	小計	添加物
試料 1	35.0	65.0	100.0	CaO : 5
試料 2	35.0	65.0	100.0	CaO : 10
試料 3	35.0	65.0	100.0	CaO : 15
試料 4	35.0	65.0	100.0	MgO : 5
試料 5	35.0	65.0	100.0	MgO : 10
試料 6	35.0	65.0	100.0	SrO : 10
試料 7	35.0	65.0	100.0	無し
試料 8	35.0	65.0	100.0	BaO : 5
試料 9	35.0	65.0	100.0	Ti : 5

上記電極用ペースト材料は、次のように作製した。

エチルセルロースをテルピネオールで溶解してなる有機ビヒクルと樹脂剤（アクリル系樹脂、アラキド樹脂、エトセル系樹脂他）に、CuO粉（平均粒径：0.2～0.5  $\mu\text{m}$ ）及び添加物（CaO, MgO, SrOの中のそれぞれ一つ）を、表2に示すような配合割合で混練することにより電極用ペースト材料を作製した。但し、CaOを得るための材料としては  $\text{CaCO}_3$  を、SrOを得るための材料としては  $\text{SrCO}_3$  を、化学式の分子量の割合で換算し使用した。（以下、CaO, SrOについては全て同様）

これらの CuOペースト材料を用い、以下に示す手順で積層体を作製した。但し、本例では試験のため積層数は3層とした。

まず、セラミック材料をシート状に成形してなるグリーンシートを、実施形態例1と同様のドクターブレード法を用いて作製した。

次に、グリーンシートの表面に実施形態例1と同様に、各電極用ペースト材料をスクリーン印刷により塗布した。印刷時の厚みは15  $\mu\text{m}$ とした。

次に、図3に示すごとく、電極用ペースト材料2を印刷したグリーンシート11を2枚と、印刷していないグリーンシート11を1枚、合計3枚を積層・圧着し、所定の寸法にカットした。

次に、これを大気中において脱脂した後、メタライズ工程を行った。条件は、実施形態例1と同様に、326℃直下で雰囲気調整し還元するという条件にした。次に、焼成工程を行った。焼成温度は、素子材料の密度変化により異なる。本例では温度 950℃。調整雰囲気はCuが極力酸化されず、素子部の酸化物が極力還元されない雰囲気に調整する。本例では 950℃において酸素分圧を  $10^{-4}$  atm程度に調整した。

次に、図4に示すごとく、得られた積層一体焼成型の電気機械変換素子1を用いて、その断面観察を行った。観察位置は、図4におけるV-V線矢視断面の中央部分である。

断面観察は、断面におけるCuとOの分布をEPMAを用いて、加速電圧20kV、電流  $1 \times 10^{-7}$  A、ピクセル数 256×256、1ピクセル当たり20ms、倍率 700倍という条件により測定した。

観察結果を模式的にスケッチしたものを図5～図13に示す。同図中においては、比較的濃度の高い部分をハッチングにより示した。

各図の上部はCuの分布を、下部は同一位置におけるOの分布を示す。

図11～図13より知られるごとく、試料7～9の場合には、電極層の消失が多くかつセラミック層内に導電性卑金属材料であるCuの偏析がある。これに対し、図5～図10より知られるごとく、試料1～6の場合には、セラミック層内にCuの偏析は見られなかった、あるいは少なかった。

このことから、溶融抑制物質としてのCaO、もしくは融点上昇物質としてのMgO又はSrOを電極用ペースト材料に添加することによりCuの偏析を抑制することができるとわかった。

#### 実施形態例6

本例では、実施形態例5における試料1～3と試料7のペースト材料を用いて、焼成時の950℃における酸素分圧以外は実施形態例5と同じ手順で3層積層体を作製した。950℃における酸素分圧は  $10^{-5}$  atm程度に調整した。

得られた電気機械変換素子の断面観察の結果、実施形態例5と同様にCaO添加のペースト材料で作製した積層体に限り、成分元素Cuの素子部内での偏析を抑制することができた。

#### 実施形態例 7

本例では、実施形態例 6 において、焼成時の 950℃における酸素分圧を  $10^{-6}$  atm 程度に変更して調整した。この結果、試料 7 のペースト材料で作製した積層体でも成分元素 Cu の偏析は認められなかった。

以上、実施形態例 5～7 より CuO ペースト組成と焼成時の酸素分圧を制御することにより、セラミック層内に Cu が偏析せず、かつ電極が連続的に形成された積層体が得られることがわかった。

#### 実施形態例 8

本例は、実施形態例 1 における積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 と基本的に同じ構成の電気機械変換素子を燃料噴射用アクチュエータに用いたインジェクタ 5 の一例を示す。

本例のインジェクタ 5 は、図 14 に示すごとく、ディーゼルエンジンのコモンレール噴射システムに適用したものである。

このインジェクタ 5 は、同図に示すごとく、駆動部としての積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 が収容される上部ハウジング 52 と、その下端に固定され、内部に噴射ノズル部 54 が形成される下部ハウジング 53 を有している。

上部ハウジング 52 は略円柱状で、中心軸に対し偏心する縦穴 521 内に、積層一体焼成型の電気機械変換素子 1 が挿通固定されている。

縦穴 521 の側方には、高压燃料通路 522 が平行に設けられ、その上端部は、上部ハウジング 52 上側部に突出する燃料導入管 523 内を経て外部のコモンレール（図略）に連通している。

上部ハウジング 52 上側部には、また、ドレーン通路 524 に連通する燃料導出管 525 が突設し、燃料導出管 525 から流出する燃料は、燃料タンク（図略）へ戻される。

ドレーン通路 524 は、縦穴 521 と駆動部（積層一体焼成型の電気機械変換素子）1 との間の隙間 50 を経由し、さらに、この隙間 50 から上下ハウジング 52、53 内を下方に延びる図示しない通路によって後述する 3 方弁 551 に連通している。

噴射ノズル部 54 は、ピストンボデー 531 内を上下方向に摺動するノズルニードル 541 と、ノズルニードル 541 によって開閉されて燃料溜まり 542 から供給され

る高圧燃料をエンジンの各気筒に噴射する噴孔 543を備えている。燃料溜まり 542は、ノズルニードル 541の中間部周りに設けられ、上記高圧燃料通路 522の下端部がここに開口している。ノズルニードル 541は、燃料溜まり 542から開弁方向の燃料圧を受けるとともに、上端面に面して設けた背圧室 544から開弁方向の燃料圧を受けており、背圧室 544の圧力が低下すると、ノズルニードル 541がリフトして、噴孔 543が開放され、燃料噴射がなされる。

背圧室 544の圧力は3方弁 551によって増減される。3方弁 551は、背圧室 544と高圧燃料通路 522、またはドレーン通路 524と選択的に連通させる構成である。ここでは、高圧燃料通路 522またはドレーン通路 524へ連通するボートを開閉するボール状の弁体を有している。この弁体は、上記駆動部 1により、その下方に配設される大径ピストン 552、油圧室 553、小径ピストン 554を介して、駆動される。

本例の駆動部 1、即ち積層一体焼成型の電気機械変換素子 1は、実施形態例 1における積層一体焼成型の電気機械変換素子の下部に、伸縮可能機構を設けると共に、全体を金属ケースにより覆ったものである（図示略）。

そして、本例のインジェクタ 5においては、Cu系電極を有する上記構成の積層一体焼成型の電気機械変換素子 1を用いているので、優れた耐久性、低コスト化を得ることができる。

なお、本発明の積層一体焼成型の電気機械変換素子は、上記インジェクタに限らず、超音波モータ用の圧電素子（図示略）、あるいは、図15に示す圧電インバータ 7用の圧電トランス 71などにも適用することができる。

例えば圧電トランスや超音波モータの場合には、積層一体焼成型の電気機械変換素子が共振駆動で使用されるため、その接合強度は 40MPa以上必要となる。しかしながら、Ag-Pd系電極は、Pbを主成分とした圧電あるいは電歪材料を用いた積層一体焼成型の電気機械変換素子においては、電極材料とセラミックス材料間の接合が十分でない。そのため、上下セラミックス層が電極を介さずに接合するような部分を 7~25%設けることで接合強度を向上させている。しかしながら、これにより電極形成率が低下するため電極抵抗が増大するなどの問題がある。Cu系電極材料を用いるとCuとPbと化合物を形成するので、電極形成率が高いままで



高い接合強度が得られるのである。

#### 実施形態例 9

各種金属材料の剛性率と体積抵抗率について、表 3 に記載した。

同表より、Cu、Alは剛性率が160GPa以下であり、本発明の電気機械変換素子の電極として用いることができるが、CuやAl以外の材料も合金化する等して、剛性率160GPaを満たすことができれば、他の材料でも使用することは可能である。

また、同表よりCuの体積抵抗率がAgに近く、導電性に優れているため、CuやCuを含む合金等は電極材料として非常に優れていることが分かった。

(表 3)

	剛性率	体積抵抗率
	GPa	$\mu \Omega \text{ cm}$
Ag	100.5	1.6
Pd	121	10.8
Cu	136	1.7
Ni	205	7.2
Al	75.7	2.7
Mo	327	5.5
W	402.7	5.5

#### 実施形態例10

各種金属材料の物性値と耐マイグレーション定数 $R_m$ 、体積抵抗率について、表 4 に記載した。

ここに耐マイグレーション定数は、イオン化ポテンシャルAと蒸発熱エネルギーBを足したものに、酸化物生成エネルギーを乗じた値によって定まり、値がより小さくなるほどマイグレーションが生じ難い。

そして従来知られたAg/Pd30 (AgとPdの混合比が70原子%、30原子%である)の耐マイグレーション性より優れた耐マイグレーション性を、Cu、Ni、Al、Mo、Wは有し、本発明にかかる電機機械変換素子の電極材料として適している。

また、表 4 よりCuの体積抵抗率はAgと非常に近く、導電性に優れ、電極材料と

して非常に優れていることが分かった。

(表4)

	イオン化 ポテンシャル	蒸発熱 エネルギー	酸化物の生成エネルギー		耐マイグレーション定数 $R_m$ ( $A+B$ ) $\times$ C	体積抵抗率
			C (kJ/mol)	化合物		
Ag	A (kJ/mol) 730.44	B (kJ/mol) 245.68	-11.21	Ag <sub>2</sub> O	(kJ/mol) <sup>2</sup> -10,942	$\mu\Omega\text{cm}$ 1.6
Pd	803.35	339.70	-75	PdO	-85,729	10.8
Cu	744.91	298.60	-128.12	CuO	-133,695	1.7
Ni	736.13	384.50	-211.7	NiO	-237,237	7.2
Al	577.10	285.80	-1581.9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,365,022	2.7
Mo	684.73	612.50	-668.1	MoO <sub>3</sub>	-866,679	5.5
W	769.59	808.90	-764.1	WO <sub>3</sub>	-1,206,124	5.5
Ag/Pd30				Ag <sub>2</sub> O及UPdO	-33,378	15.0
Ag/Pd20				Ag <sub>2</sub> O及UPdO	-25,900	10.0
Ag/Pd10				Ag <sub>2</sub> O及UPdO	-18,421	6.0

# 実施形態例11

各種金属材料の熱伝導率と体積抵抗率について、表5に記載した。

表5より知れるごとく、Cu, Ni, Al, Mo, Wは、いずれも体積抵抗率が $15\mu\Omega\text{cm}$ かつ熱伝導率が $50\text{W}/\text{mK}$ 以上という要件を満たし、本発明にかかる内部電極層を構成する主成分として用いることができる。AgやPdは単体でも、AgとPdとを合金としても、同表より知れるごとく、上記条件を満たすことができず、電極層での損失エネルギーが大きくなりやすい。

(表5)

	熱伝導率	体積抵抗率
	$\text{W}/\text{mK}$	$\mu\Omega\text{cm}$
Ag	422	1.6
Pd	73	10.8
Cu	394	1.7
Ni	83	7.2
Al	239	2.7
Mo	136	5.5
W	163	5.5
Ag/Pd30	47	15.0
Ag/Pd30	70	10.0
Ag/Pd30	120	6.0